

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 33 560 A 1

51 Int. Cl.⁸:
G 01 N 21/31
G 01 N 21/41
G 01 N 21/15
G 02 B 6/32

21 Aktenzeichen: P 43 33 560.8
22 Anmeldetag: 1. 10. 93
43 Offenlegungstag: 6. 4. 95

11

DE 43 33 560 A 1

71 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Wolf, Udo, Dipl.-Phys. Dr., 47800 Krefeld, DE

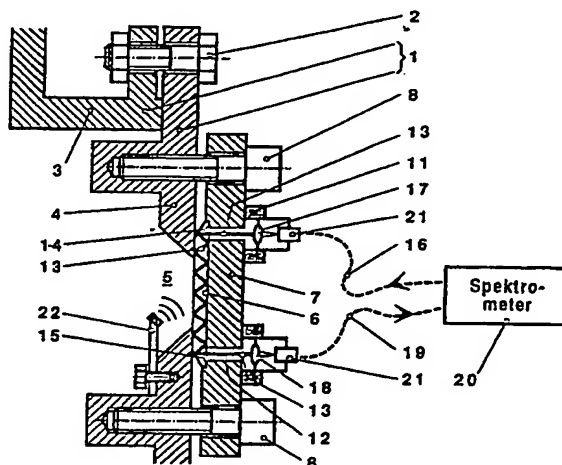
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 26 54 537 C2
DE 39 37 554 A1
DE 38 37 557 A1
CH 6 36 200
GB 16 04 691
WO 88 01 376
SU 14 85 076 A1

JP Patents Abstracts of Japan: JP 1-320449 A.,
P-1019, March 9, 1990, Vol. 14, No. 128;
JP 2-253137 A., P-1148, Dec. 27, 1990, Vol. 14, No. 585;

54 Vorrichtung zur kontinuierlichen spektroskopischen Analyse nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion

57 Bei der zur spektroskopischen Analyse des Prozeßgemisches verwendeten Meßzelle wird ein Lichtstrahl an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren Medium eines ATR-Kristalls 6 oder eines Lichtleiters 23 und dem optisch dünneren Medium des angrenzenden, viskosen Prozeßgemisches hin- und herreflektiert, wobei diese Grenzfläche die Meßfläche bildet. Um die Meßfläche von Produktrückständen zu reinigen, ist in ihrer Nähe eine Ultraschallquelle 22 angeordnet. Vorteilhaft ist die dem Prozeßgemisch abgewandte Seite des ATR-Kristalls 6 verspiegelt oder der ATR-Kristall 6 liegt mit dieser Seite auf einer spiegelnden Oberfläche einer den ATR-Kristall fixierenden Andruckplatte 7 auf.



DE 43 33 560 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 02. 95 508 014/169

9/32

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur kontinuierlichen spektroskopischen Analyse eines Prozeßgemisches mit einer Meßzelle nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (ATR). Dabei wird ein Lichtstrahl an der Grenze zwischen dem optisch dichteren Medium eines ATR-Kristalls oder eines Lichtleiters und dem optisch dünneren Medium des angrenzenden, viskosen Prozeßgemisches hin- und herreflektiert, wobei diese Grenzfläche die Meßfläche bildet.

Die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR-Technik), die auch unter der Bezeichnung "mehrfache innere Reflexion" bekannt ist, wird seit vielen Jahren zu Analyse Zwecken verwendet. Sie basiert auf dem Effekt, daß Strahlung, die unter bestimmten Winkeln in den Kristall eintritt, innerhalb dieses Kristalls mehrfach hin- und herreflektiert wird und erst am anderen Ende wieder austreten kann. Die Reflexion wird dabei durch Totalreflexion bewirkt; d. h. die Außenflächen des Kristalls grenzen an ein optisch dünneres Medium an. Obwohl die Strahlung den Kristall bei den Vielfachreflexionen nicht verläßt, tritt an der Grenzschicht der Kristalloberfläche eine in der Amplitude exponentiell abklingende Welle in das angrenzende, optisch dünnere Medium ein. Findet im optisch dünneren Medium Absorption statt, so wird der Lichtstrahl bei jeder Reflexion um ein Bruchteil geschwächt. Das am anderen Ende austretende Licht kann daher, wie das Licht im Falle der konventionellen Spektroskopie durch eine Transmissionszelle, in einem Spektrometer analysiert werden. Der Meßeffekt beruht also bei der abgeschwächten Totalreflexion darauf, daß das zu untersuchende Stoffgemisch als optisch dünneres Medium mit der Kristalloberfläche in Kontakt steht und die am anderen Ende austretende Strahlung (Meßstrahlung) mit Hilfe eines Spektrometers analysiert wird.

Bei der ATR-Technik ist die effektive Eindringtiefe der Meßstrahlung in das Meßgut näherungsweise von der Größenordnung der Wellenlänge der IR-Strahlung. Einzelheiten sind beispielsweise aus dem Buch von N.J. Harrick, Intern. Reflection Spectroscopy, Interscience Publishers John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, (1967) bekannt.

Aus dem deutschen Patent DE 31 32 163 ist eine nach dem ATR-Prinzip arbeitende Multireflexionszelle zur kontinuierlichen Untersuchung chemischer Reaktionen in der flüssigen Phase beschrieben, die bei einem Druck bis max. 180 bar eingesetzt werden kann.

Bekannt ist ferner eine lichtleiter-gekoppelte ATR-Sonde für das mittlere IR, bei der ein prismenförmiger ATR-Kristall (zwei Reflexionsstellen) in Kontakt mit dem Meßgut steht (US 5.185.834). Darüber hinaus ist eine ATR-Meßsonde bekannt, bei der die IR-Strahlung über Hohlleiter zu- und abgeführt wird und als Meßkopf ein Zinkselenid-Kristall verwendet wird. Weiterhin ist eine ATR-Meßsonde für den UV/VIS-Spektralbereich bekannt, bei der die Meßstrahlung über Quarzlichtleiter zu- und abgeführt wird. Die obengenannten lichtleiter-gekoppelten ATR-Sonden sind für einen Druck des Meßgutes oberhalb 70 bar nicht geeignet. Sie werden bevorzugt in Laborapparaturen eingesetzt.

Die ATR-Messung kann im IR-Spektralbereich, bevorzugt im mittleren IR (Wellenlänge typisch 2,5 bis 25 μm), aber auch im UV- und sichtbaren Spektralbereich (Wellenlänge typisch 220 bis 700 nm) angewendet werden. Im mittleren IR wird Strahlung durch Anregung von Molekülschwingungen absorbiert, im UV/

VIS-Spektralbereich durch Anregung elektronischer Übergänge.

Mittels ATR-Messung können homogene Stoffgemische, wie Mischungen organischer Flüssigkeiten, wäßrige Lösungen von Feststoffen in Lösungsmitteln, unter Umständen auch Emulsionen und Suspensionen analysiert werden. Wegen der breiten Anwendbarkeit sowie der großen struktur-spezifischen Aussagekraft der Spektren im mittleren IR, das den sogenannten Fundamentalschwingungsbereich umfaßt, besitzt die ATR-Messung in diesem Spektralbereich für analytische Zwecke eine herausragende Bedeutung.

Als Materialien zur Herstellung von ATR-Kristallen sind im mittleren IR z. B. Zinkselenid (ZnSe , Brechungsindex $n=2,4$) oder Germanium ($n=4$) üblich. Im UV/VIS-Spektralbereich können Zirkondioxid ($n=2,2$) oder Saphir ($n=1,8$) geeignet sein. Der Brechungsindex des Materials muß gegenüber dem Meßgut ausreichend groß sein, damit bei gegebenem Einfallswinkel der Meßstrahlung auf die Kristall/Meßgut-Grenzfläche Totalreflexion auftritt. Bei der Auswahl des Materials ist auch dessen chemische Beständigkeit gegenüber dem Meßgut zu berücksichtigen.

Anstelle eines Kristalls mit optisch polierten Oberflächen kann für eine ATR-Messung auch ein Lichtleiter (US 5.170.056) verwendet werden. Für das mittlere IR sind z. B. Lichtleiter aus Chalkogenid-Glas oder aus Silberchlorid/bromid verwendbar, während im UV/VIS-Spektralbereich z. B. Quarzlichtleiter geeignet sein können.

Lichtleiter sind typischerweise aus einem Core, der die Meßstrahlung führt, sowie einem umgebenden Cladding, welches sich gegenüber dem Core durch einen kleineren Brechungsindex auszeichnet, aufgebaut. Die Strahlung wird im Core geführt, indem sie an der Core/Cladding-Grenzfläche total reflektiert wird. Sowohl Core als auch Cladding sollten sich durch eine möglichst geringe Absorption der Meßstrahlung auszeichnen.

Eine ATR-Meßeinrichtung kann mit einem Lichtleiter realisiert werden, indem an einem Teilstück des Lichtleiters, das mit dem Meßgut in Kontakt steht, das Cladding mechanisch, durch chemisches Ätzen oder durch einen Plasmaätzprozeß entfernt wird (US 5.170.056). Die Meßstrahlung wird nun mit Hilfe einer Sammellinse oder eines Konkavspiegels in den Lichtleiter eingekoppelt, durch den Lichtleiter mit der sensitiven, vom Cladding befreiten Stelle des Lichtleiter-Cores in Kontakt mit dem Meßgut geführt, zum Strahlungsdetektor geleitet und das Spektrum I_1 mittels eines dispersiven oder eines Fourier-Transform-Spektrometers aufgezeichnet.

Üblicherweise wird ergänzend zum Spektrum I_1 das Spektrum I_0 mit identischem Aufbau, jedoch nicht mit dem Meßgut benetzten Lichtleiter bzw. ATR-Kristall aufgenommen und bei jeder Wellenlänge der Quotient der Transmission I_1/I_0 errechnet, welcher das Transmissionsspektrum des Meßgutes darstellt. Die Eigenabsorption des Lichtleiters oder ATR-Kristalles sowie die spektrale Charakteristik von Strahlungsquelle, Detektor und sämtlichen optischen Elementen werden auf diese Weise kompensiert.

Die kleine, effektiv durchstrahlte Schichtdicke, wie sie für die ATR-Messung typisch ist, ist mit dem Vorteil verbunden, daß auch stärkere Absorptionsbanden des Meßgutes keine vollständige Absorption der Meßstrahlung verursachen und somit für Analyse zwecke quantitativ erfaßt und ausgewertet werden können. Bei Anwendungen der ATR-Technik im Rahmen einer kontinuierlichen Prozeßüberwachung kann sich jedoch das

Problem ergeben, daß die Messung durch Ablagerungen auf der Meßfläche des ATR-Kristalls empfindlich gestört wird, indem die Absorptionsbanden der Ablagerungen bei der Spektrenaufnahme miterfaßt werden und bei der quantitativen Spektrenauswertung zu Fehlern führen. Solche Ablagerungen können auftreten, wenn das Meßgut mit Partikeln verunreinigt ist; jedoch auch dann, wenn z. B. Suspensionen zu analysieren sind.

Die manuelle Reinigung des ATR-Kristalls von Ablagerungen ist zeitaufwendig und mit einer Unterbrechung der Messung verbunden, was insbesondere bei der on-line-Verfolgung einer Reaktion störend sein kann. Bei den bekannten ATR-Meßsonden ist eine Möglichkeit, oberflächliche Verunreinigungen des ATR-Kristalls ohne manuellen Eingriff zu entfernen, nicht bekannt. Daher wurde die ATR-Technik bisher überwiegend im Laborbereich eingesetzt.

Der Erfindung liegt nun insgesamt die Aufgabe zugrunde, die ATR-Spektroskopie als Methode zur on-line-Kontrolle chemischer Produktionsprozesse auch unter hohem Druck und bei hoher Temperatur nutzbar zu machen, wobei ein geringer Wartungsbedarf für die Meßsonde unter ökonomischen Gesichtspunkten gefordert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß vor der Meßfläche des ATR-Kristalls oder des Lichtleiters eine Ultraschallquelle zur Reinigung der Meßfläche von Produktrückständen angeordnet ist. Auf diese Weise kann die Meßfläche des ATR-Kristalls durch Ultraschallbestrahlung während des Betriebes von Produktablagerungen befreit werden. Die bisher erforderliche, zeitraubende manuelle Reinigung kann somit entfallen.

Eine besonders hohe Druckbeständigkeit der ATR-Sonde wird vorzugsweise dadurch erreicht, daß die dem Prozeßgemisch abgewandte Seite des ATR-Kristalls verspiegelt ist oder auf einer spiegelnden Oberfläche einer den ATR-Kristall fixierenden Andruckplatte aufliegt.

Vorteilhaft ist die Verspiegelung mit Öffnungen zur Ein- und Auskopplung des Meßlichtstrahls versehen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die den ATR-Kristall oder den Lichtleiter und die Ultraschallquelle enthaltende Meßzelle als Eintauchsonde ausgebildet, die an den Reaktor angeflanscht ist. Auf diese Weise kann die Meßzelle bzw. Meßsonde schnell und bequem ein- und ausgebaut werden.

Bei der Ausführung, bei der als ATR-Sonde ein Lichtleiter verwendet wird, kann zusätzlich ein Ultraschallreflektor in die Meßzelle eingebaut werden. Dadurch wird die Ultraschallintensität an der Lichtleiteroberfläche und damit auch die Reinigungsleistung erhöht.

Bei Verwendung eines Lichtleiters als ATR-Meßeinrichtung, wobei die Meßstrahlung mittels einer Sammellinse oder eines Konkavspiegels eingekoppelt wird, tritt, da dann die Meßstrahlung in verschiedenen Winkeln in die Endfläche des Lichtleiters eingekoppelt wird, das Problem auf, daß der Reflexionswinkel der an der Meßfläche des Lichtleiters total reflektierten Strahlung nicht konstant ist. Je nach Reflexionswinkel ist die Meßstrahlung durch eine unterschiedliche Anzahl von Reflexionsstellen in Kontakt mit dem Meßgut ausgezeichnet. Ein kleiner Anteil der Strahlung verläuft im Inneren des Lichtleiters parallel zur Lichtleiteroberfläche und steht daher mit dem Meßgut überhaupt nicht in Kontakt und kann infolgedessen auch nicht durch das Meßgut absorbiert werden. Derartiges "Falschlicht" tritt am Ende des

Lichtleiters aus und wird zusammen mit der übrigen Strahlung zum Detektor geführt und als Meßsignal registriert. Dies erschwert die quantitative Spektrenauswertung, da dann der proportionale Zusammenhang nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zwischen gemessener Extinktion $A = \log(I_0/I_1)$ und Konzentration einer Komponente im zu analysierenden Stoffgemisch nicht mehr streng vorhanden ist.

Der Anteil des im Lichtleiter geführten Falschlichtes wird erfindungsgemäß dadurch kompensiert, daß vor oder hinter die Fokussierlinse für die Lichtleiter-Einkopplung eine Blende mit zentrierter, ringförmiger Öffnung plaziert wird. Die Blende bewirkt, daß nur noch Strahlung mit einem Winkel α zur Symmetrieachse des Lichtleiters in einer Randzone im Lichtleiter geführt wird. Dadurch kann der Anteil des Falschlichtes, das mit dem Meßgut nicht in Kontakt steht, vollständig unterdrückt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungen und Ausführungsbeispielen näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine als Eintauchsonde für einen chemischen Reaktor konzipierte Meßzelle auf der Basis eines ATR-Kristalls,

Fig. 2 die Halterung für den ATR-Kristall bei der Eintauchsonde gemäß Fig. 1,

Fig. 3 eine als Eintauchsonde für einen chemischen Reaktor konzipierte ATR-Meßzelle auf der Basis eines Lichtleiters,

Fig. 4 eine externe ATR-Meßzelle auf der Basis eines Lichtleiters und

Fig. 5 die Einkopplung des Meßlichtstrahls in den Lichtleiter mittels einer Fokussieroptik und einer zentralen Blende.

Die in Fig. 1 dargestellte ATR-Meßzelle ist als Eintauch- bzw. Einbausonde für einen chemischen Reaktor konzipiert. Zu diesem Zweck ist die Meßzelle in einen Flanschanschluß 1 integriert, der mittels der Schraubverbindungen 2 an der Reaktorwand 3 montiert werden kann. Der Flanschanschluß 1 besteht aus einer Grundplatte 4, die eine zentrale, produktseitige Öffnung 5 aufweist. Auf der Grundplatte 4 ist ein sich über die Öffnung 5 erstreckender ATR-Kristall 6 gelagert. Es wird durch eine Andruckplatte 7 fixiert, die an die Grundplatte 4 angeschraubt wird (Schrauben 8). Zwischen der Grundplatte 4 und dem ATR-Kristall 6 ist eine rahmenförmige Abdichtung 9 aus elastischem Material angeordnet (s. Fig. 2). Das Fenster in der Abdichtung 9 bildet die eigentliche, dem Produktraum zugewandte Meßfläche 10 des ATR-Kristalls 6. Die Rückseite des ATR-Kristalls 6, d. h. seine der Andruckplatte 7 gegenüberstehende Fläche, ist verspiegelt. Alternativ kann auch die dem ATR-Kristall 6 zugewandte Fläche der Andruckplatte 7 verspiegelt bzw. spiegelnd sein. Die Andruckplatte 7 weist zylindrische Bohrungen 11 und 12 zur Ein- bzw. Auskopplung des Meßlichtstrahls 13 auf. Entsprechende Öffnungen 14, 15 sind in der rückseitigen Verspiegelung des ATR-Kristalls 6 vorgesehen. Das von einer Lichtquelle (nicht gezeigt) kommende Meßlicht wird durch ein Lichtleiterkabel 16 geführt und mittels der Kollimatorlinse 17 als Parallelstrahlenbündel auf die Eintrittsöffnung 14 des ATR-Kristalls 6 gerichtet. Der die Meßinformation enthaltende, die Austrittsöffnung 15 an der Rückseite des ATR-Kristalls 6 verlassende Meßstrahl 13 wird dann in analoger Weise mittels einer Kollimatorlinse 18 auf ein Lichtleiterkabel 19 fokussiert, das zu einem FT-IR-Spektrometer 20 führt. Im FT-IR-Spektrometer 20 erfolgt die Auswertung des Meßsi-

gnals. Lichtleiterkabel 16, 19 sind mittels bekannter, handelsüblicher Steckverbindungen 21 an der Andruckplatte 7 angeschlossen.

An der Grundplatte 4 des Flansches 1 ist im Produkt-
raum eine Ultraschallquelle 22 befestigt, die auf die
Meßfläche 10 des ATR-Kristalls 6 gerichtet ist. Die zum
Beispiel aus einem Pizokristall bestehende Ultraschall-
quelle 22 kann während der Messung oder zwischen
zwei Messungen eingeschaltet werden, so daß die Meß-
fläche 10 mit Ultraschall bestrahlt wird, wodurch eine
Ablagerung von Produktrückständen auf der Meßfläche
verhindert wird. Solche Produktrückstände würden zu
einer Verfälschung des Meßsignals führen.

Anstelle eines ATR-Kristalls kann in einer analog zu
Fig. 1 aufgebauten Einbau- bzw. Eintauchsonde auch
ein Lichtleiter als Meßelement verwendet werden. Eine
derart modifizierte Eintauchsonde ist schematisch in
Fig. 3 dargestellt. Der als Meßelement fungierende
Lichtleiter 23 ist in diesem Fall mittels starrer Leitrohre
24 an der durchgehenden Grundplatte 4 des Flansches 1
im Produktraum angeordnet. Der dem Produktraum
ausgesetzte, freie Teil des Lichtleiters 23 weist keine
Claddingschicht auf. Der Kern (Core) des Lichtleiters
steht direkt mit dem zu untersuchenden Produkt in Ver-
bindung und bildet in diesem Fall die Meßfläche. Im
Bereich der starren Leitrohre 24 wird das Meßlicht da-
gegen durch konventionelle Lichtleiter mit Cladding-
schicht geführt. Die lichtoptischen Verbindungen zwi-
schen dem Lichtleitermeßelement 23 und der Meßlicht-
quelle sowie zum FT-IR-Spektrometer 20 zur Auswer-
tung des vom Lichtleiterelement 23 kommenden Meß-
lichts werden wieder durch flexible Lichtleiterkabel 16,
19 realisiert. Im Bereich der Grundplatte 4 der Flansch-
verbindung 1 sind die Lichtleiterkabel 16 und 19 druck-
fest verklebt.

An der Grundplatte 4 ist ferner im Produktraum eine
Ultraschallquelle 22 angeordnet, die — genau wie bei
der Ausführungsform nach Fig. 1 — zur Reinigung der
Meßfläche des Lichtleiterelements 23 dient. Zur Ver-
stärkung der Ultraschallintensität ist auf der gegenüber-
liegenden Seite des Lichtleiterelements 23 ein Ultra-
schallreflektor 25 in Form eines Zylinderspiegels ange-
bracht.

Die bisher beschriebenen Ausführungen beziehen
sich auf Eintauch- bzw. Einbausonden auf der Basis ei-
nes ATR-Kristalls oder eines Lichtleiterelements. Dem-
gegenüber ist in Fig. 4 eine externe Meßzelle in Form
einer Durchflußküvette dargestellt, die ebenfalls von ei-
nem Lichtleitermeßelement 23 Gebrauch macht. Die
Meßzelle weist ein Gehäuse 26 mit einem Einlaßstutzen
27 und einem Auslaßstutzen 28 auf. Zur kontinuierlichen
on-line-Messung wird eine solche Meßzelle zweckmä-
ßig im Bypass zu einem chemischen Reaktor geschaltet,
wobei das zu untersuchende Prozeßgemisch ständig
durch die Meßzelle strömt. In die Meßzelle sind — ana-
log zur Ausführung nach Fig. 3 — wieder eine Ultra-
schallquelle und ein Ultraschallreflektor für Reinigungs-
zwecke gebaut. Die von einer Lichtquelle kommende
Meßstrahlung tritt auf der linken Seite in das Lichtlei-
terelement 23 (ohne Claddingschicht!) ein. Der die Meß-
information enthaltende Lichtstrahl 13 tritt am rechten
Ende aus und wird, wie bei den vor beschriebenen Aus-
führungen, einem FT-IR-Spektrometer zur Auswertung
zugeführt.

Bei der Ausführung nach Fig. 3 wird die Meßstrah-
lung ebenfalls (analog zur Fig. 1) mit Hilfe einer Kollima-
torlinse oder eines Konkavspiegels in das Lichtleiter-
meßelement 23 eingekoppelt. Da es sich nicht vermei-

den läßt, daß die Meßstrahlung unter verschiedenen
Winkeln in die Endfläche des Lichtleiterelements 23 ein-
tritt, ist auch der Reflexionswinkel der an der Meßfläche
des Lichtleiters total reflektierten Strahlung nicht kon-
stant. Je nach Reflexionswinkel ist die Meßstrahlung
durch eine unterschiedliche Anzahl von Reflexionsstel-
len in Kontakt mit dem Prozeßgemisch ausgezeichnet.
Ein kleiner Anteil der Strahlung verläuft sogar parallel
zur Lichtleiteroberfläche und trägt daher zur Messung
überhaupt nicht bei. Dies hat zur Folge, daß das Meßsi-
gnal eine Falschlichtkomponente enthält, die die Meß-
empfindlichkeit verringert und die Auswertung ersch-
wert. Der Anteil des im Lichtleiter geführten Falsch-
lichts kann vorteilhaft dadurch reduziert werden, daß
vor oder hinter der Kollimatorlinse für die Lichtein-
kopplung eine kreisförmige, mittenzentrierte Blende 29
angeordnet wird (s. Fig. 5), die nur noch eine ringförmige
Öffnung zwischen dem Blendenrand und der Peripherie
der Kollimatorlinse 30 freiläßt. Die Blende 29 bewirkt,
daß nur Meßstrahlung mit einem Winkel α zur Symmetrieachse
des Lichtleiters 23 im Intervall $\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$ im Lichtleiter
geführt wird, wobei $\alpha_1 = \arctan(b/2d)$ und $\alpha_2 = \arctan(a/2f)$ ist.
b ist dabei der Durchmesser der Blende 29, d der Abstand zwischen
Blende 29 und Lichtleiter 23, f die Brennweite der Kollima-
torlinse und a der Durchmesser der Kollimatorlinse 30.
Zu beachten ist, daß der Winkel α_2 noch innerhalb der
nutzbaren Apertur des Lichtleiters liegt. Auf diese Weise
kann der Anteil des Falschlichts, das mit dem Prozeßgemisch
keine Wechselwirkung erfährt, nahezu vollständig unterdrückt
werden. Anstelle der kreisförmigen Blende 29 kann auch eine
Kombination zwischen Kreisblende und Kreisring verwendet
werden, wobei die Kreisringfläche die Öffnung der Kollima-
torlinse 30 begrenzt; d. h. einen Teil der Kollimatorlinse 30
(von der Peripherie her gesehen) abdeckt.

Da innerhalb des Lichtleiters Streuprozesse stattfinden
können, kann es zweckmäßig sein, den im Lichtleiter
geführten Meßstrahl vor der Meßstelle durch Auskopplung
aus dem Lichtleiter aufzufächern und mit Hilfe mindestens
einer Konvexlinse 30 oder eines Konkavspiegels erst kurz vor
der Meßstelle in den für die ATR-Messung verwendeten
Lichtleiter in Kontakt mit dem Prozeßgemisch einzukoppeln,
wobei vor oder hinter der Fokussierlinse bzw. des Konkavspiegels
die mittenzentrierte Kreis- oder Ringblende 29 plazierte wird.

Anstelle von Lichtleitern bei den ATR-Sonden nach
Fig. 3 und Fig. 4 sind für das mittlere IR-Wellenlängen-
gebiet auch Hohlleiter verfügbar. Durch die Verwendung
von Lichtleitern oder Hohlleitern können die Meßsonde
und das Spektrometer voneinander entkoppelt werden,
so daß ATR-Messungen in chemischen Produktionsprozessen
auch an schwer zugänglichen Stellen durchgeführt werden
können.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen spektroskopischen
Analyse eines Prozeßgemisches mittels einer Meßzelle
nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (ATR),
bei der ein Lichtstrahl an der Grenzfläche zwischen dem
optisch dichteren Medium eines ATR-Kristalls (6) oder eines
Lichtleiters (23) und dem optisch dünneren Medium des
angrenzenden, viskosen Prozeßgemisches hin- und
herreflektiert wird, wobei diese Grenzfläche die Meßfläche
bildet, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Meßfläche
eine Ultraschallquelle (22) zur

Reinigung der Meßfläche von Produktrückständen
angeordnet ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Prozeßgemisch abgewandte Seite des ATR-Kristalls (6) verspiegelt ist oder auf einer spiegelnden Oberfläche einer den ATR-Kristall (6) fixierenden Andruckplatte (7) aufliegt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verspiegelungen Öffnungen (14, 15) zur Ein- und Auskopplung des Meßlichtstrahls (13) aufweist.

4. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die den ATR-Kristall (6) oder den Lichtleiter (23) und die Ultraschallquelle (22) enthaltende Meßzelle als Eintauchsonde ausgebildet ist, die an den Reaktor angeflanscht (1) ist.

5. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die den Lichtleiter (23) und die Ultraschallquelle (22) umfassende Meßzelle zusätzlich einen Ultraschallreflektor (25) aufweist.

6. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer mit einem Lichtleiter (23) ausgestatteten Meßzelle die Meßstrahlung mittels einer Fokussieroptik (30) in die Endfläche des Lichtleiters (23) eingekoppelt wird und im Strahlengang vor oder hinter der Fokussieroptik (30) eine mittenzentrierte Blende (29) mit ringförmiger Öffnungscharakteristik angeordnet ist.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

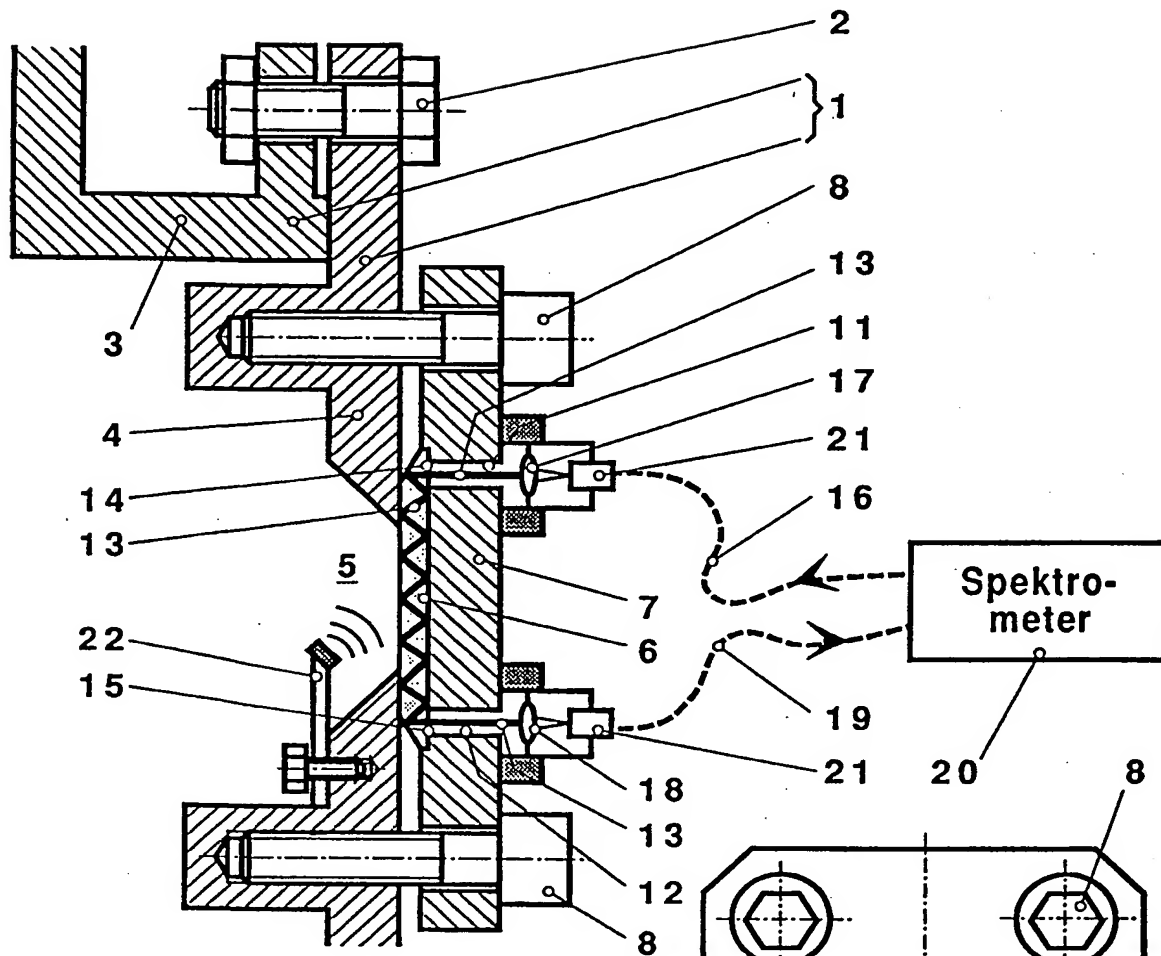


Fig. 1

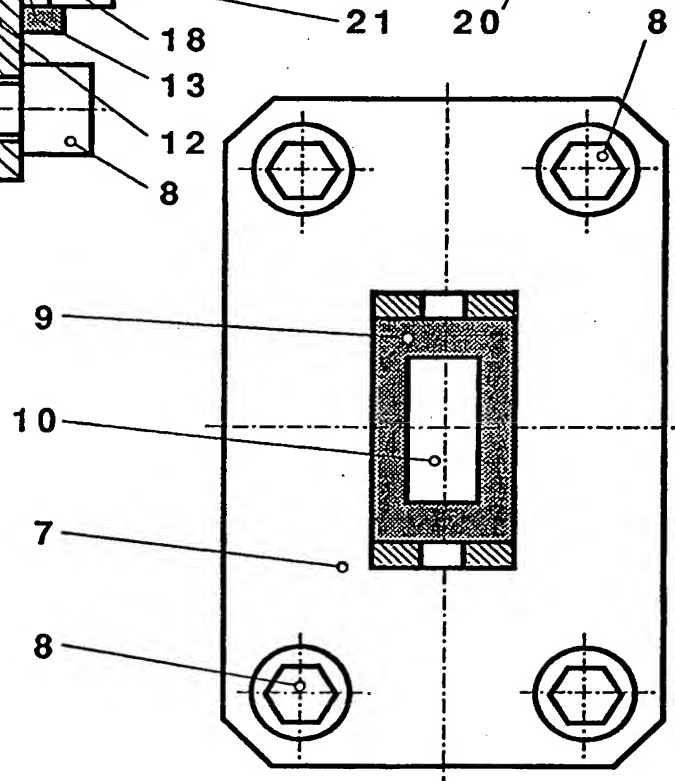


Fig. 2

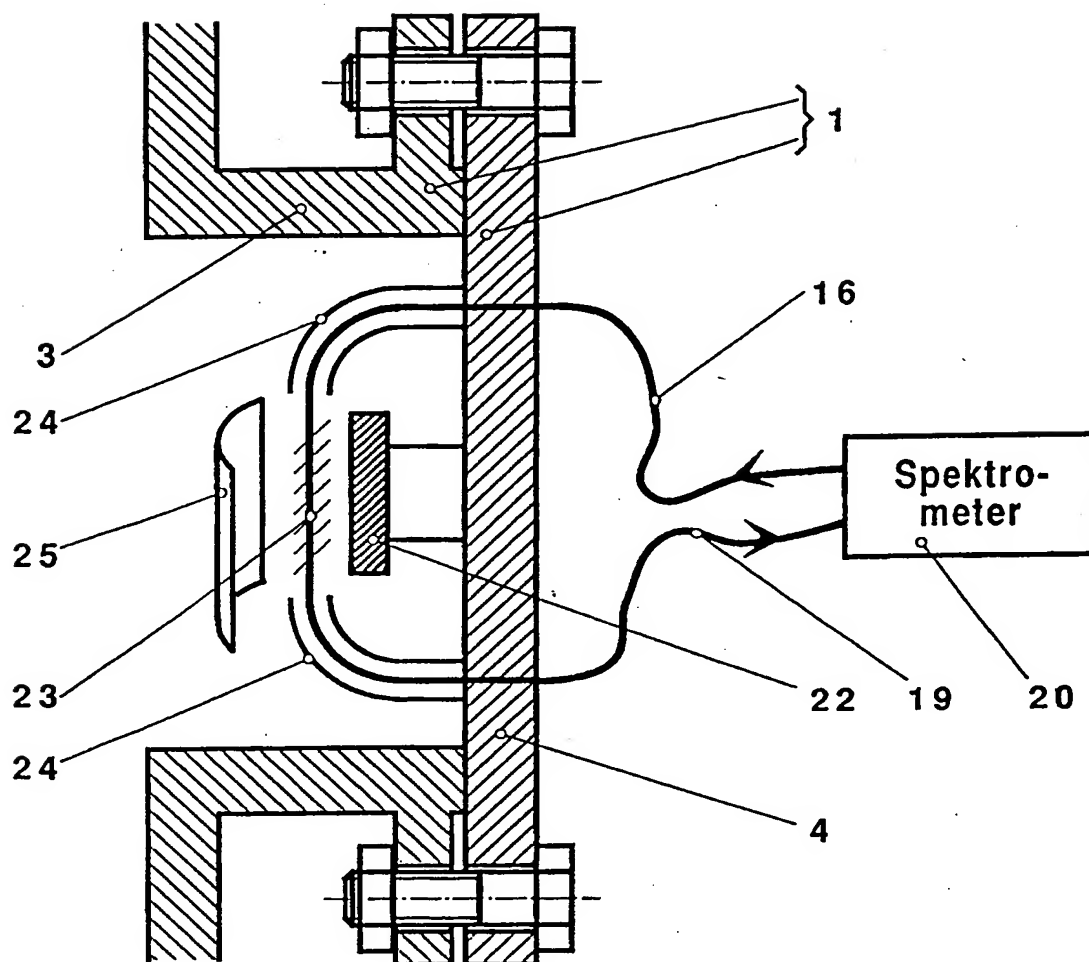


Fig. 3

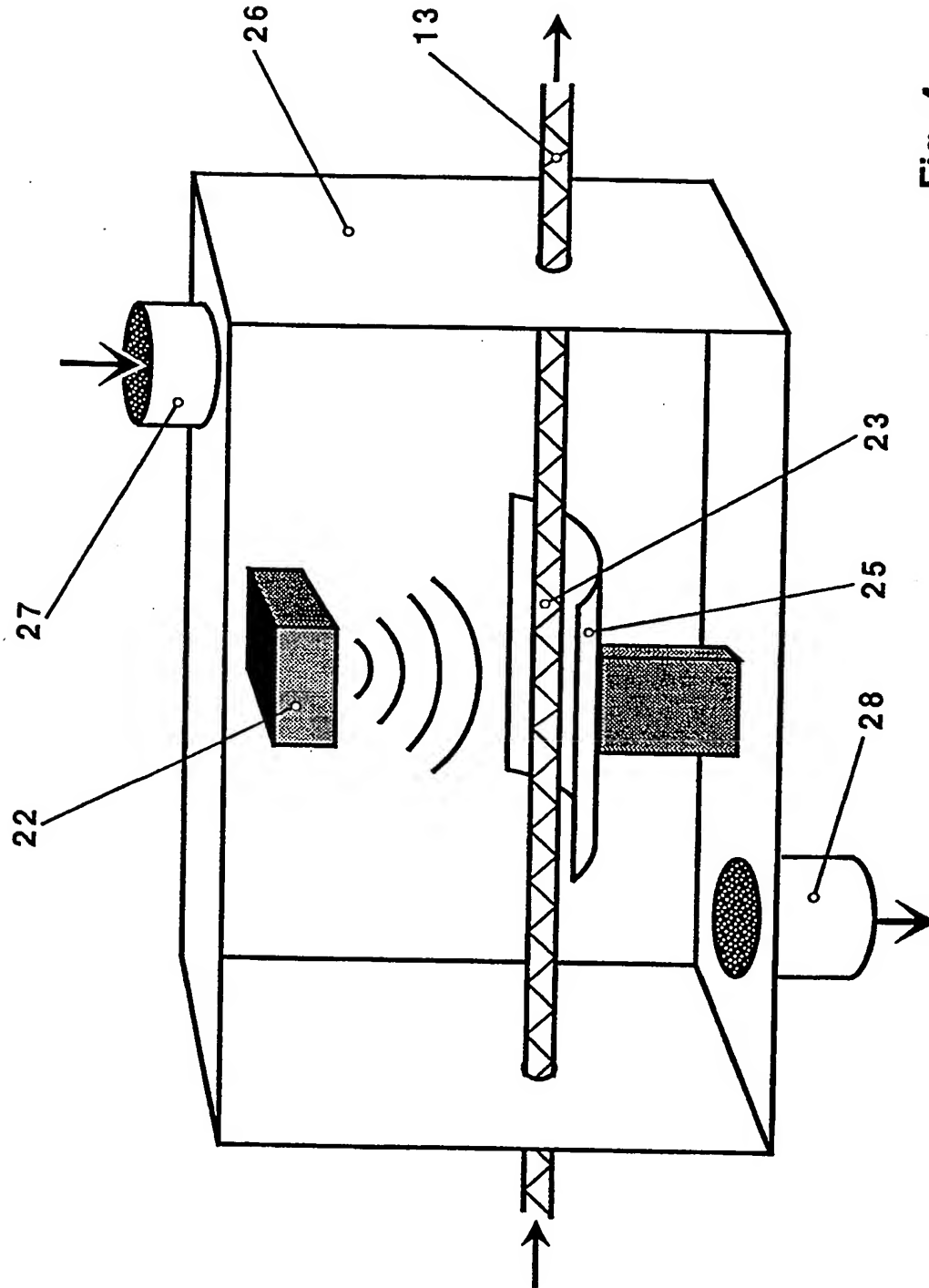


Fig. 4

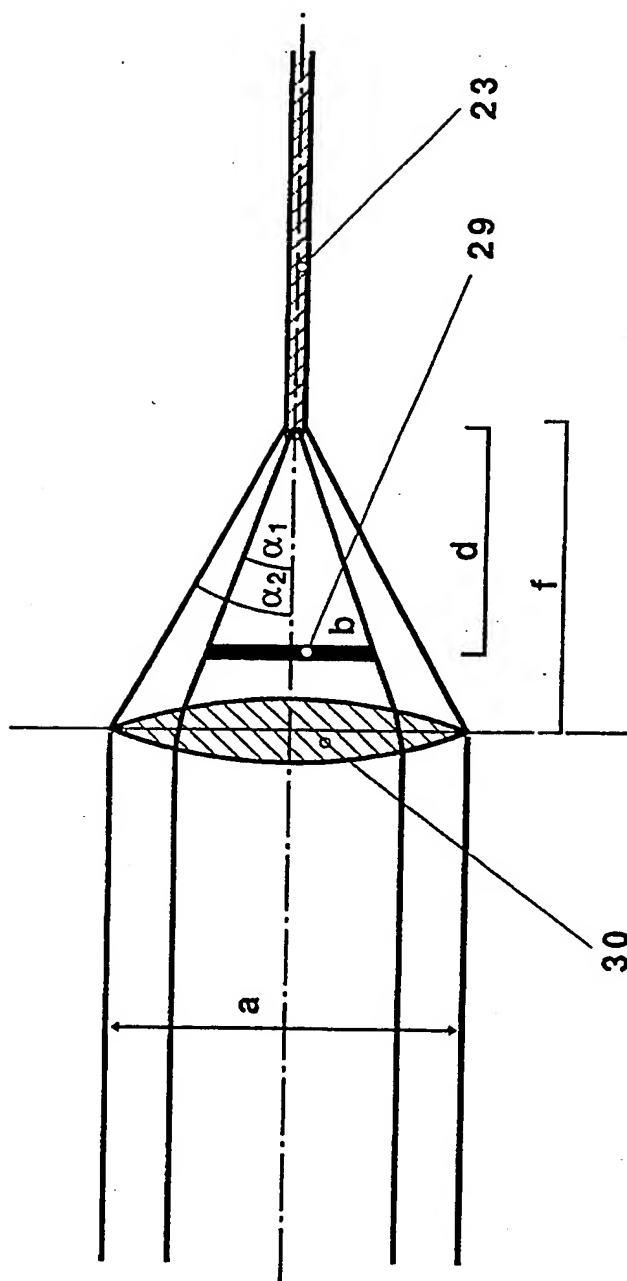


Fig. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.